

## Beschreibung

Leicht dispergierbare Pigmente mit schneller Farbstärkeentwicklung

- 5 Die Oberflächenmodifizierung von Pigmenten mit Hilfe von Pigmentderivaten und niedermolekularen Verbindungen ist bekannt, jedoch ist die Leistungsfähigkeit im Hinblick auf eine gute Dispergierbarkeit im Anwendungsmedium vielfach nicht ausreichend.
- Einfach dispergierbare Pigmente bzw. feste Pigmentpräparationen, die in der
- 10 Fachliteratur auch unter der Bezeichnung Stir-in Pigmente zu finden sind, sind schon vielfach untersucht worden. Um eine universelle gute Verträglichkeit mit dem Anwendungsmedium zu gewährleisten, ist eine hohe Pigmentkonzentration zu wählen, die in vielen flüssigen Pigmentpräparationen nicht zu erzielen ist.
- 15 In der EP-0 902 061 wird beschrieben, dass durch eine Oberflächenbelegung mit Vinylpyrrolidon-Polymer bzw. -Copolymer ein modifiziertes Pigmentpulver erhalten wird, das sich ohne Verwendung einer Kugelmühle in ein wässriges Druck- und Mahlsystem einarbeiten lässt.
- 20 Die EP-0 702 062 beschreibt die Modifizierung von Pigmenten mit Kolophonium, wobei eine wässrige Suspension aus Pigment, Alkalisalz einer Kolophoniumsäure und einem Füllstoff in einer Horizontalkugelmühle gemahlen wird. Durch Zugabe eines Metallsalzes kann das Einrührpigment isoliert werden.
- 25 Die WO 02/26892 offenbart ein Verfahren zur Herstellung von polymerumhüllten Pigmentteilchen, bei dem in Gegenwart fein verteilter Pigmentteilchen eine Lösung eines Polymers in einem ersten Lösungsmittel mit einem zweiten Lösungsmittel gemischt wird, in dem das Polymer nicht oder nur kaum löslich ist und das mit dem ersten Lösungsmittel mischbar ist. Die Pigmentteilchen können vor dem
- 30 Vermischen fein verteilt in der Lösung des Polymers in dem ersten Lösungsmittel und/oder fein verteilt in dem zweiten Lösungsmittel vorliegen. Durch das turbulente Mischen der beiden Lösungsmittel wird die Löslichkeitsgrenze des Polymers überschritten und auf der Pigmentoberfläche ausgefällt. Es verkapselt

somit die Pigmentteilchen. Dieses Verfahren hat jedoch den Nachteil, dass das Produkt eine Pigmentdispersion mit geringem Pigmentgehalt ist und die Dispersion zudem ökologisch bedenkliche organische Lösungsmittel enthält. Die Isolierung der polymerumhüllten Pigmentteilchen erfordert auch hier eine

5 kostenintensive Destillation beider Lösungsmittel oder energieintensive Sprühtrocknung.

- Es bestand nun die Aufgabe, ein technisch einfaches und ökologisch unbedenkliches Verfahren zum Pigmentieren von lösemittelhaltigen, organischen
- 10 Beschichtungsmaterialien, wie Lacke und Tinten, bereitzustellen, bei dem sich organische Pigmente mit möglichst geringen Scherkräften und möglichst hoher und schneller Farbstärkeentwicklung in besagte organische Lacke und Tinten einarbeiten lassen.
- 15 Überraschenderweise wurde gefunden, dass mit bestimmten Copolymeren oberflächenbelegte Pigmente sich sehr gut als Stir-in Pigmente für organische Beschichtungsmaterialien bei gleichzeitig gesteigerter Farbstärkeentwicklung eignen.
- 20 Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zum Pigmentieren eines lösemittelhaltigen, nicht wässrigen organischen Beschichtungsmaterials, dadurch gekennzeichnet, dass ein mit amingruppenhaltigen (Meth)Acrylatcopolymeren gecoatetes feinteiliges organisches Pigment mit einem im Vergleich zu dem entsprechenden nicht gecoateten Pigment um mindestens 20 % reduziertem
- 25 Energieeintrag in ein lösemittelhaltiges organisches Beschichtungsmaterial eingearbeitet wird.

Die erfindungsgemäß hergestellten Stir-in Pigmente entwickeln ihre hohe Farbstärke durch einfaches, kurzes Einrühren in das lösemittelhaltige organische

30 Beschichtungsmaterial, beispielsweise durch 5 minütiges bis 3 stündiges Rühren, vorzugsweise 15 bis 45 minütiges Rühren, in einem Dissolver mit Zahnscheibe, so dass auf weitergehende kostenintensive Dispergierschritte in dem genannten Anwendungsmedium verzichtet werden kann.

Auch die Herstellung der gecoateten Pigmente zeichnet sich durch eine einfache Verfahrensführung aus. Eine aufwendige Isolation durch kostenintensive Destillationsschritte der gesamten flüssigen Phase oder durch Sprühtrocknung ist nicht notwendig. Auch ist das erfindungsgemäße Verfahren prinzipiell auf alle  
5 organischen Pigmente anwendbar, da auf eine starke pH-Wert Änderung, wie sie in EP-0 702 062 zum Herstellen von Stir-in Pigmenten mittels löslicher Alkalisalze von verschiedenen Harzen beschrieben wird, verzichtet wird.

10 In einer bevorzugten Ausführungsform wird das gecoatete feinteilige organische Pigment erhalten, indem ein wässriger gefinishter Presskuchen des organischen Pigments mit Wasser vermischt und in Gegenwart des amingruppenhaltigen (Meth)Acrylatcopolymers in einem statischen Mischer desagglomeriert wird, dann einer Wasserdampfdestillation unterzogen, filtriert und getrocknet wird. Der besagte wässrige Presskuchen des organischen Pigments besteht aus  
15 feinverteiltem, z.B. gemahlenem, und gegebenenfalls gefinishtem Pigment. Die jeweils günstigsten Feinverteilungs- und Finishmethoden sind von der Art des Pigments abhängig und dem Fachmann bekannt. Der wässrige Presskuchen wird mit Wasser auf einen Feststoffgehalt von vorzugsweise 5 bis 30 Gew.-% verdünnt.

20 Die so erhaltene wässrige Suspension wird mit einer Lösung des amingruppenhaltigen (Meth)Acrylatcopolymers oder einer Mischung solcher Copolymere versetzt. Die Menge dieser Lösung wird dabei so bemessen, dass das amingruppenhaltige (Meth)Acrylatcopolymer letztlich in einer Menge von 5 bis 50 Gew.-%, insbesondere 10 bis 40 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht  
25 des gecoateten Pigments, auf dem Pigment aufgebracht ist. Als Lösungsmittel für die amingruppenhaltigen (Meth)Acrylatcopolymere kommen insbesondere nicht oder schlecht mit Wasser mischbare organische Lösungsmittel wie z.B. Butylacetat, 1-Butanol, 2-Butanol, Isobutanol oder auch Lösungsmittelmischungen dieser Lösungsmittel untereinander sowie mit Methoxypropylacetat in Betracht.

30 In einer besonders bevorzugten Ausführungsform wird die Suspension während und/oder nach der Zugabe des amingruppenhaltigen (Meth)Acrylatcopolymers in einem statischen Mischer einer Desagglomeration unterzogen, wobei es

besonders vorteilhaft ist, die Suspension mehrfach im Kreis durch den statischen Mischer hindurch zu pumpen, bis eine Teilchengröße  $d_{50}$  von 0,05 bis 40  $\mu\text{m}$ , insbesondere 0,1 bis 10  $\mu\text{m}$ , erreicht ist.

- 5 Bei einem statischen Mischer handelt es sich um Zerkleinerungsmaschinen wie Kugelmühlen und Perlmühlen mit Glas-, Porzellan- oder Stahlkugeln. Außerdem sind auch Dissolver und Zerkleinerungsmaschinen mit Rotor Stator Prinzip möglich. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform wird eine Rotor Stator Maschine mit hohem Umfangsgeschwindigkeiten verwendet. Alle Konstruktionen  
10 haben gemeinsam, dass ein hoher Energieanteil wirksam zur Zerkleinerung der Pigmentteilchen verwendet werden kann.

- Die Isolierung des Stir-in Pigmentes erfolgt durch Entfernung des organischen Lösungsmittels unter Zurückerhaltung einer wässrigen Suspension. Eine  
15 Wasserdampfdestillation erweist sich als besonders günstig. Das oberflächenbelegte leicht dispergierbare Stir-in Pigment wird durch Filtration und abschließende Trocknung erhalten. Falls das erhaltene Stir-in-Pigment grobkörnig anfällt, wird es zweckmäßigerweise noch einer Trockenmahlung unterzogen. Die erfindungsgemäß hergestellten gecoateten Pigmente weisen in der Regel eine  
20 spezifische Oberfläche (BET) zwischen 5 und 30  $\text{m}^2/\text{g}$ , vorzugsweise 7 und 20  $\text{m}^2/\text{g}$ , insbesondere 8 und 15  $\text{m}^2/\text{g}$ , auf.

- Das organische Pigment kann ein Pigment aus der Gruppe der Azopigmente, wie Monoazo-, Disazo-, Naphtol-, Benzimidazol-, Metallkomplexpigmente, oder der  
25 polyzyklischen Pigmente, wie Isoindolinon-, Isoindolin-, Anthanthron-, Thioindigo-, Thiazinindigo-, Triarylcarbonium-, Chinophthalon-, Anthrachinon-, Dioxazin-, Phthalocyanin-, Chinacridon-, Chinacridonchinon-, Indanthron, Perylen-, Perinon-, Pyranthron-, Diketopyrrolopyrrol-, Isoviolanthron- und Azomethinpigmente, sein.

- 30 Bevorzugte organische Pigmente im Sinne der vorliegenden Erfindung sind beispielsweise C.I. Pigment Yellow 1 (C.I. No. 11 680), C.I. Pigment Yellow 3 (C.I. No. 11 710), C.I. Pigment Yellow 12 (C.I. No. 21 090), C.I. Pigment Yellow 13 (C.I. No. 21 100), C.I. Pigment Yellow 14 (C.I. No. 21 095), C.I. Pigment Yellow 17

(C.I. No. 21 105), C.I. Pigment Red 123 (C.I. No. 71 145), C.I. Pigment Red 149 (C.I. No. 71 137), C.I. Pigment Red 178 (C.I. No. 71 155), C.I. Pigment Red 179 (C.I. No. 71 130), C.I. Pigment Red 190 (C.I. 71 140), C.I. Pigment Red 224 (C.I. No. 71 127), C.I. Pigment Violet 29 (C.I. No. 71 129), C.I. Pigment Orange 43  
5 (C.I. No. 71 105), C.I. Pigment Red 194 (C.I. No. 71 100), C.I. Pigment Violet 19 (C.I. No. 73 900), C.I. Pigment Red 122 (C.I. No. 73 915), C.I. Pigment Red 192, C.I. Pigment Red 202 (C.I. No. 73 907), C.I. Pigment Red 207, C.I. Pigment Red 209 (C.I. No. 73 905), C.I. Pigment Red 206 (C.I. No. 73 900/73 920), C.I. Pigment Orange 48 (C.I. No. 73 900/73 920), C.I. Pigment Orange 49 (C.I.  
10 No. 73 900/73 920), C.I. Pigment Orange 42, C.I. Pigment Yellow 147, C.I. Pigment Red 168 (C.I. No. 59 300), C.I. Pigment Yellow 120 (C.I. No. 11 783), C.I. Pigment Yellow 151 (C.I. No. 13 980), C.I. Pigment Brown 25 (C.I. No. 12 510), C.I. Pigment Violet 32 (C.I. No. 12 517), C.I. Pigment Orange 64; C.I. Pigment Brown 23 (C.I. No. 20 060), C.I. Pigment Red 166 (C.I. No. 20 730), C.I.  
15 Pigment Red 170 (C.I. No. 12 475), C.I. Pigment Orange 38 (C.I. No. 12 367), C.I. Pigment Red 188 (C.I. No. 12 467), C.I. Pigment Red 187 (C.I. No. 12 486), C.I. Pigment Orange 34 (C.I. No. 21 115), C.I. Pigment Orange 13 (C.I. No. 21 110), C.I. Pigment Red 9 (C.I. No. 12 460), C.I. Pigment Red 2 (C.I. No. 12 310), C.I. Pigment Red 112 (C.I. No. 12 370), C.I. Pigment Red 7 (C.I. No. 12 420), C.I.  
20 Pigment Red 210 (C.I. No. 12 477), C.I. Pigment Red 12 (C.I. No. 12 385), C.I. Pigment Blue 60 (C.I. No. 69 800), C.I. Pigment Green 7 (C.I. No. 74 260), C.I. Pigment Green 36 (C.I. No. 74 265); C.I. Pigment Blue 15:1, 15:2, 15:3, 15:4, 15:6 und 15 (C.I. No. 74 160); C.I. Pigment Blue 56 (C.I. No. 42 800), C.I. Pigment Blue 61 (C.I. No. 42 765:1), C.I. Pigment Violet 23 (C.I. No. 51 319), C.I. Pigment Violet  
25 37 (C.I. No. 51 345), C.I. Pigment Red 177 (C.I. No. 65 300), C.I. Pigment Red 254 (C.I. No. 56 110), C.I. Pigment Red 255 (C.I. No. 56 1050), C.I. Pigment Red 264, C.I. Pigment Red 270, C.I. Pigment Red 272 (C.I. No. 56 1150), C.I. Pigment Red 71, C.I. Pigment Orange 73, C.I. Pigment Red 88 (C.I. No. 73 312), C.I. Pigment Yellow 175 (C.I. No. 11 784), C.I. Pigment Yellow 154 (C.I. No. 11 781),  
30 C.I. Pigment Yellow 83 (C.I. No. 21 108), C.I. Pigment Yellow 180 (C.I. No. 21 290), C.I. Pigment Yellow 181 (C.I. No. 11 777), C.I. Pigment Yellow 74 (C.I. No. 11 741), C.I. Pigment Yellow 213, C.I. Pigment Orange 36 (C.I. No. 11 780), C.I. Pigment Orange 62 (C.I. No. 11 775), C.I. Pigment Orange 72, C.I. Pigment Red

48:2/3/4 (C.I. No. 15 865:2/3/4), C.I. Pigment Red 53:1 (C.I. No. 15 585:1), C.I. Pigment Red 208 (C.I. No. 12 514), C.I. Pigment Red 185 (C.I. No. 12 516), C.I. Pigment Red 247 (C.I. No. 15 915) und C.I. Pigment Red 146 (C.I. No. 12 485).

- 5 Es können auch mehr als ein organisches Pigment oder Mischkristalle (solid solutions) von organischen Pigmenten eingesetzt werden.

Besonders bevorzugte Pigmente sind C. I. Pigment Violett 23 (C. I. No. 51319) und C.I. Pigment Orange 36 (C.I. No. 11780).

10

Die amingruppenhaltigen (Meth)Acrylatcopolymere sind modifizierte Acrylatcopolymere und Methacrylatcopolymere mit einer Aminzahl von vorzugsweise 20 bis 70 mg KOH/g, besonders bevorzugt 25 bis 55 mg KOH/g. Die Molmasse geeigneter, modifizierter Acrylatcopolymere bzw.

- 15 Methacrylatcopolymere liegt vorzugsweise zwischen 2000 und 100 000 g/mol. Besonders geeignete Copolymere haben Molmassen zwischen 5000 und 30 000 g/mol. Die Aminogruppen können auch quaternisiert sein und z.B. als Ammoniumsalz vorliegen.

- 20 Bei den modifizierten Acrylatcopolymeren und Methacrylatcopolymeren kann es sich um Blockcopolymere, Pfropfcopolymere oder um statistische Copolymere handeln. Auch der Einsatz spezieller Macromonomere ist möglich. Das Copolymer kann Monomerbausteine aus der Gruppe der Acrylsäure und Methacrylsäure enthalten, wie z.B. Methyl(meth)acrylat, Ethyl(meth)acrylat, n-Propyl(meth)acrylat,

- 25 n-Butyl(meth)acrylat, Isopropyl(meth)acrylat, Isobutyl(meth)acrylat, Amyl(meth)acrylat, Isoamyl(meth)acrylat, Hexyl(meth)acrylat, 2-Hydroxyethyl(meth)acrylat, 2-Hydroxypropyl(meth)acrylat, N,N-Diethylaminoethyl(meth)acrylat, N,N-Dimethylaminoethyl(meth)acrylat, N,N-Dipropylaminoethyl(meth)acrylat, N,N-Dibutylaminoethyl(meth)acrylat, 30 N,N-Dihexylaminoethyl(meth)acrylat, N,N-Diethylaminobutyl(meth)acrylat, N,N-Dimethylaminobutyl(meth)acrylat, N,N-Dipropylaminobutyl(meth)acrylat, N,N-Dibutylaminobutyl(meth)acrylat, N,N-Dihexylaminobutyl(meth)acrylat, N,N-Diethylaminopropyl(meth)acrylat, N,N-Dimethylaminopropyl(meth)acrylat, N,N-Dipropylaminopropyl(meth)acrylat, N,N-Dibutylaminopropyl(meth)acrylat,

N,N-Dihexylaminopropyl(meth)acrylat, N,N-Diethylaminohexyl(meth)acrylat, N,N-Dimethylaminohexyl(meth)acrylat, N,N-Dipropylaminohexyl(meth)acrylat, N,N-Dibutylaminohexyl(meth)acrylat, N,N-Dihexylaminohexyl(meth)acrylat, Benzyl(meth)acrylat, Allyl(meth)acrylat, 2-n-Butoxyethyl(meth)acrylat, 2-sec-Butyl(meth)acrylat, tert.-Butyl(meth)acrylat, 2-Ethylbutyl(meth)acrylat, Cyclohexyl(meth)acrylat, 2-Ethoxyethyl(meth)acrylat, 3-Methoxybutyl(meth)acrylat, 2-Methoxybutyl(meth)acrylat, n-Octyl(meth)acrylat, 2-Ethylhexyl(meth)acrylat, 2-Phenylethyl(meth)acrylat, Phenoxyethyl(meth)acrylat, Phenyl(meth)acrylat. Weitere mögliche Monomerbausteine sind: Styrol,  $\alpha$ -Methylstyrol, Vinyltoluol, Acrylsäure, Methacrylsäure, 9-Vinylnanthracen, 9-Vinylcarbazol, Vinylcyclohexan, 1-Vinylimidazol, 2-Vinylpyridin, 1-Vinyl-1,2,4-triazol, Acrylnitril.

Das Copolymer besitzt keinen oder nur geringen hydrophilen Charakter.

Das Anwendungsmedium, d.h. das zu pigmentierende organische Beschichtungsmaterial kann ein lösungsmittelhaltiger Einbrennlack, ein lösungsmittelhaltiger Zweikomponentenlack, eine Drucktinte oder Ink-Jet-Tinte sein. Lösungsmittelhaltig bedeutet in diesem Zusammenhang, dass die gängigen Lösungsmittel, die in der Lackindustrie Anwendung finden, mit Ausnahme von Wasser geeignet sind.

Beispiele für geeignete Lacke sind Alkyd-Melamin-Harzlacke, Acryl-Melamin-Harzlacke, Polyesterlacke und Highsolid-Acrylharzlacke.

Besonders geeignete Anwendungssysteme für die oberflächenmodifizierten, leicht dispergierbaren Pigmente sind Alkyd-Melaminharzlacke auf Basis eines mittelöligen Alkydharzes und eines butanolveretherten Melaminharzes. Das Verhältnis Alkydharz zu Melaminharz im entsprechenden Lack beträgt vorteilhaft zwischen 70:30 und 80:20. Ebenfalls geeignet sind Zweikomponentenlacke auf Basis eines mit Isocyanat vernetzbaren Acrylharzes.

Solvent based Ink-Jet-Tinten können 0,5 bis 15 Gew.-% des erfindungsgemäßen Stir-in Pigments, 85 bis 99,5 Gew.-% organisches Lösemittel und/oder hydrotrope Verbindungen enthalten.

Bei den in Aufzeichnungsflüssigkeiten enthaltenen Lösemitteln und/oder Feuchthaltemitteln kann es sich um ein- oder mehrwertige Alkohole, deren Ether und Ester, z.B. Methanol, Ethanol, Propanol, Isopropanol, Butanol, Isobutanol; zwei- oder dreiwertige Alkohole, insbesondere mit 2 bis 6 C-Atomen, z.B. 5 Ethylenglykol, Propylenglykol, 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol, 1,5-Pentandiol, 1,6-Hexandiol, 1,2,6-Hexantriol, Glycerin, Diethylenglykol, Dipropylenglykol, Triethylenglykol, Polyethylenglykol, Tripropylenglykol, Polypropylenglykol; niedere Alkylether von mehrwertigen Alkoholen, wie z.B. Ethylenglykol-mono-methyl-, -ethyl- oder -butyl-ether, Triethylenglykol-mono-methyl- oder -ethyl-ether; Ketone 10 und Ketonalkohole wie z.B. Aceton, Methylethylketon, Diethylketon, Methylisobutylketon, Methylpentylketon, Cyclopentanon, Cyclohexanon, Diacetonalkohol; Amide, wie z.B. Dimethylformamid, Dimethylacetamid, N-Methylpyrrolidon; ferner Harnstoff, Tetramethylharnstoff, Thiodiglykol und  $\epsilon$ -Caprolactam handeln.

15 Die Beispiele 1 bis 3 beschreiben die Herstellung der oberflächenbelegten, leicht dispergierbaren Pigmente und die Beispiele I – V die Einarbeitung in einen Alkyd-Melamin-Lack. Bei der Einwaage der oberflächenmodifizierten Pigmente wurde die Oberflächenbelegung durch eine Korrektur der Einwaage ausgeglichen. 20 Prozentangaben bedeuten Gewichtsprozente.

#### Beispiel 1

Eine Suspension aus 364 g Pigment Violett 23 (C.I. No. 51319, als Presskuchen eingesetzt) und 2500 g Wasser werden mit einem statischen Mischer (Laborpilot 25 2000, IKA, D-79219 Staufen) 1 Stunde bei 6000 min<sup>-1</sup> deagglomeriert. Zu der Suspension wird eine Lösung aus 156 g modifiziertem Acrylatcopolymer (10 % Vinylimidazol, 90 % Butylmethacrylat, Aminzahl: 30 mg KOH/g,  $M_n = 13\,500$  g/mol,  $M_w = 31\,000$  g/mol), 144 g Methoxypropylacetat und 2310 ml Isobutanol zugegeben. Die Reaktionsmischung wird weitere 60 min mit dem statischen 30 Mischer deagglomeriert. Nach einer Wasserdampfdestillation wird das oberflächenmodifizierte Pigment Violett 23 abfiltriert und bei 60°C im Trockenschrank getrocknet. Nach einer abschließenden Trockenmahlung (in



mehreren Portionen mit IKA M 20 Mühle) erhält man 452 g leicht dispergierbares Pigment Violett.

Beispiel 2:

5 293,4 g Pigment Violett 23 (C. I. No. 51319, als Presskuchen eingesetzt) werden mit 2,4 l Wasser versetzt und grob homogenisiert. Danach wird die Suspension für 30 min an einer DCP Superflow 12 Mühle (Firma Drais) mit einer mittleren Verweilzeit von 4 min gemahlen. Nach Beendigung der Mahlung werden 400 g der obigen Suspension (Feststoffgehalt: 9,68 %) in einen 2 l Kolben mit KPG-Rührer  
10 gegeben und unter Rühren mit einer Lösung aus 16,6 g Acrylatcopolymer (10 % Vinylimidazol, 90 % Butylmethacrylat, Aminzahl: 30 mg KOH/g,  $M_n = 13\,500$  g/mol,  $M_w = 31\,000$  g/mol), 14,4 g Methoxypropylacetat, 1,0 g n-Butylacetat und 295 ml Isobutanol versetzt und die Reaktionsmischung 90 min bei 40°C gerührt. Im Anschluss erfolgt eine Wasserdampfdestillation, in deren Verlauf 360 ml  
15 organische Phase abgetrennt werden. Während der Wasserdampfdestillation bilden sich kleine, 1-2 mm große Pigmentkügelchen. Diese werden abfiltriert, mit Wasser gewaschen und bei 60°C im Trockenschrank getrocknet. Nach einer abschließenden Trockenmahlung (in mehreren Portionen mit IKA M 20 Mühle) erhält man ein leicht dispergierbares Violett Pigment.

20

Beispiel 3:

100 g Pigment Orange 36 (C.I. No. 11780, als Presskuchen eingesetzt) werden an einem Dissolver mit Zahnscheibe mit 100 ml Isobutanol versetzt und 10 min bei 1500 upm dispergiert. Danach wird eine Lösung aus 11,2 g Acrylatcopolymer  
25 (10 % Vinylimidazol, 90 % Butylmethacrylat) in Methoxypropylacetat und Isobutanol zugegeben und eine weitere Stunde bei 1500 upm gerührt. Im Anschluss erfolgt eine Wasserdampfdestillation zur Entfernung des organischen Lösungsmittels. Nach abschließender Filtration, Trocknung bei 60°C und Trockenmahlung (in mehreren Portionen mit IKA M 20 Mühle) erhält man ein leicht  
30 dispergierbares Orange Pigment.

Die in den Beispielen 1 bis 3 hergestellten Pigmente werden in einem Alkyd Melamin Einbrennlack getestet. Das Lacksystem besteht aus einem Anreibelack, einem Auflackgemisch und einem Weißlack:

5 Anreibelack:

35 %ige und 50 %ige Polyesterharzlösung in Solvesso 100 Auflackgemisch:

26,4 g Polyesterharzlösung, 29,4 g Alkydharzlösung, 35,8 g Melaminharzlösung, 6,2 g Hochsiedergemisch, 2,2 g Solvesso 100 Weißlack (30 %ig):

Standard Weißlack basierend auf Kronos TiO<sub>2</sub>, Polyesterharzlösung,

10 Alkydharzlösung, Additive, Solvesso 100

Beispiel I: Vergleichsbeispiel

Zur Herstellung des Volltonlacks werden 21,0 g Alkydmelamin Anreibelack und 9,0 g Pigment Orange 36 (C.I. No. 11780) zusammen mit 85 g Glasperlen (3 mm)

15 30 min an einem Scandex-Mischer (BA-S 20, Scandex, Bromma, Schweden) dispergiert. Danach gibt man unter langsamem Rühren mit einem Glasstab 60 g Auflackgemisch zu und dispergiert nochmals für 3 min am Scandex-Mischer. Im Anschluss werden die Glasperlen durch Filtration entfernt.

20 Zur Herstellung der Aufhellung werden 6,0 g des obigen Volltonlacks mit 20 g Alkydmelaminweißlack (30 %) durch einfaches Einrühren homogenisiert.

Beispiel II:

In einem Dissolver mit Zahnscheibe (VMA-Getzmann GmbH, D-51580 Reichshof) werden 40 g Alkyd-Melamin Anreibelack mit 20 g des leicht dispergierbaren  
25 Pigments aus Beispiel 3 30 min bei 50°C und 3800 upm dispergiert. 10 g dieses pigmentierten Anreibelacks werden nun schrittweise, unter langsamem Rühren mit einem Glasstab bei Raumtemperatur mit 20 g Auflackgemisch versetzt.

30 Zur Herstellung der Aufhellung werden 6,0 g des obigen Volltonlacks mit 20 g Alkydmelaminweißlack (30 % TiO<sub>2</sub>) durch einfaches Einrühren homogenisiert.

**Beispiel III, Vergleichsbeispiel**

Zur Herstellung des Volltonlacks werden 26,4 g Alkydmelamin Anreibelack und 3,6 g C.I. Pigment Violet 23 (C.I. No. 51319, Hostaperm Violett RL spez.) zusammen mit 85 g Glasperlen (3 mm) 30 min am Scandex-Mischer dispergiert.

- 5    Danach gibt man unter langsamem Rühren mit einem Glasstab 60 g Auflackgemisch zu und dispergiert nochmals für 3 min am Scandex. Im Anschluss werden die Glasperlen durch Filtration entfernt.

Zur Aufhellung werden 7,5 g des obigen Volltonlacks mit 20 g

- 10   Alkydmelaminweißlack (30 % TiO<sub>2</sub>) durch einfaches Einrühren homogenisiert.

**Beispiel IV**

In einem Dissolver werden 49,7 g Alkydmelamin Anreibelack mit 10,3 g leicht dispergierbarem Violett pigment (Beispiel 1) 30 min bei 50°C und 3800 Upm

- 15   dispergiert. 10 g dieses pigmentierten Anreibelacks werden nun schrittweise, unter langsamem Rühren mit einem Glasstab bei Raumtemperatur mit 20 g Auflackgemisch versetzt.

Zur Aufhellung werden 7,5 g des obigen Volltonlacks mit 20 g

- 20   Alkydmelaminweißlack (30 % TiO<sub>2</sub>) durch einfaches Einrühren homogenisiert

Die leicht dispergierbaren Pigmente zeigen im Alkyd Melamin Lack im Vergleich zu den herkömmlichen Pigmenten eine deutlich höhere Farbstärke. Die Tabelle zeigt die resultierende Farbstärke des jeweiligen Pigmentes in einem Alkyd-

- 25   Melamin Lack nach entsprechender Aufhellung.

Beispiel	Dispergierart im Anreibelack	Farbstärke
III	Scandex Mischer	100 %
IV	Dissolver	122 %

## Beispiel V:

Die ermittelte Farbstärke in Abhängigkeit der Dispergierzeit zeigt, dass die leicht dispergierbaren, oberflächenbelegten Pigmente bei einer Dispergierung am Scandex-Mischer (Scandex, Bromma, Schweden) bei gleicher Dispergierdauer und Art eine höhere Farbstärke in einem Alkyd-Melamin Lack entwickeln als das Referenz Pigment Hostaperm Violett RL spez. (Clariant). Die unterschiedliche Reinpigmentkonzentration wurde bei dieser Versuchsreihe berücksichtigt und durch eine höhere Pigmentkonzentration bei den oberflächenbelegten, leicht dispergierbaren Pigmenten ausgeglichen.

## Vorgehensweise:

26,4 g Alkydmelamin Anreibelack und 3,6 g Hostaperm Violett RL spez. werden jeweils zusammen mit 85 g Glasperlen (3 mm) 15 min, 30 min und 60 min am Scandex Mischer dispergiert. Danach gibt man unter langsamem rühren mit einem Glasstab 60 g Auflackgemisch zu und dispergiert nochmals für 3 min am Scandex-Mischer. Im Anschluss werden die Glasperlen durch Filtration entfernt.

Zur Herstellung des Aufhellacks werden 7,5 g des obigen Volltonlacks mit 20 g eines Alkyd-Melamin Aufhellacks (30 %  $\text{TiO}_2$ ) versetzt und homogenisiert.

Bei dem oberflächenbelegten Pigment (Beispiel 1) geht man analog vor, verwendet jedoch 5,1 g Pigment (entspricht 3,6 g Reinpigment) und 24,9 g Anreibelack.

Pigment	Farbstärke nach 15 min	Farbstärke nach 30 min	Farbstärke nach 60 min
Hostaperm Violett RL spez. (Clariant)	87	97	100
Beispiel 1	100	100	100

## Patentansprüche:

- 1) Verfahren zum Pigmentieren eines lösemittelhaltigen nicht-wässrigen organischen Beschichtungsmaterials, dadurch gekennzeichnet, dass ein mit  
5 amingruppenhaltigen (Meth)Acrylatcopolymeren gecoatedes feinteiliges organisches Pigment mit einem im Vergleich zu dem entsprechenden nicht gecoateden Pigment um mindestens 20 % reduziertem Energieeintrag in ein lösemittelhaltiges organisches Beschichtungsmaterial eingearbeitet wird.
- 10 2) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das organische Beschichtungsmaterial ein lösungsmittelhaltiger Einbrennlack oder ein lösungsmittelhaltiger Zweikomponentenlack ist.
- 15 3) Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das organische Beschichtungsmaterial ein Alkyd-Melamin-Harzlack, Acryl-Melamin-Harzlack, Polyesterlack oder Highsolid-Acrylharzlack ist.
- 20 4) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das organische Beschichtungsmaterial eine Drucktinte oder Ink-Jet-Tinte ist.
- 25 5) Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das organische Pigment ein Pigment aus der Gruppe der Azopigmente, wie Monoazo-, Disazo-, Naphtol-, Benzimidazol-, Metallkomplexpigmente, oder der polyzyklischen Pigmente, wie Isoindolinon-, Isoindolin-, Anthanthron-, Thioindigo-, Thiazinindigo-, Triarylcarbonium-, Chinophthalon-, Anthrachinon-, Dioxazin-, Phthalocyanin-, Chinacridon-, Chinacridonchinon-, Indanthron, Perylen-, Perinon-, Pyranthron-, Diketopyrrolopyrrol-, Isoviolanthron- und Azomethinpigmente, ist.
- 30 6) Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das amingruppenhaltige (Meth)Acrylatcopolymer eine Molmasse zwischen 2000 und 100000 g/mol hat.

- 7) Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass das amingruppenhaltige (Meth)Acrylatcopolymer eine Aminzahl zwischen 20 und 70 mg KOH/g hat.
- 5 8) Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass das gecoatete feinteilige organische Pigment erhalten wird, indem ein wässriger, gefinishter Presskuchen des organischen Pigments mit Wasser vermischt und in Gegenwart des amingruppenhaltigen (Meth)Acrylatcopolymers in einem statischen Mischer desagglomeriert wird, dann  
10 einer Wasserdampfdestillation unterzogen, filtriert und getrocknet wird.
- 9) Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass das Pigment im statischen Mischer bis zu einer Teilchengrößenverteilung von 0,1 bis 10  $\mu\text{m}$  desagglomeriert wird.  
15
- 10) Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass das amingruppenhaltige (Meth)Acrylatcopolymer in einer Menge von 5 bis 50 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des gecoateten Pigments, auf das Pigment aufgebracht wird.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 2004/003760

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 7 C09D11/00 C09D11/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 C09D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 679 148 A (BUGNON PHILIPPE) 21 October 1997 (1997-10-21) claims; examples	1-10
X	EP 0 976 798 A (HEWLETT PACKARD CO) 2 February 2000 (2000-02-02) page 4, line 8, paragraphs 30,27; claim 8	1-10
X	US 2002/086916 A1 (KIM SANG WOO ET AL) 4 July 2002 (2002-07-04) paragraphs '0032!, '0037!; example 3	1-10
A	US 5 990 202 A (GANAPATHIAPPAN SIVAPACKIA ET AL) 23 November 1999 (1999-11-23) column 10	1-10
A	EP 1 291 397 A (SEIKO EPSON CORP) 12 March 2003 (2003-03-12) paragraphs '0013!, '0014!	1-10

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the International filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the International filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \* & \* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the International search

6 July 2004

Date of mailing of the International search report

12/07/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Ellrich, K

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No  
PCT/EP 2004/003760

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5679148	A	21-10-1997	CA 2136911 A1	02-06-1995
			DE 59409405 D1	27-07-2000
			EP 0656403 A2	07-06-1995
			JP 7196883 A	01-08-1995
EP 0976798	A	02-02-2000	US 6150433 A	21-11-2000
			US 6221932 B1	24-04-2001
			EP 0976798 A1	02-02-2000
			EP 0976799 A1	02-02-2000
			JP 2000095987 A	04-04-2000
			JP 2000053902 A	22-02-2000
US 2002086916	A1	04-07-2002	CN 1358807 A	17-07-2002
			EP 1205815 A1	15-05-2002
			JP 2002212480 A	31-07-2002
			KR 2002036767 A	16-05-2002
US 5990202	A	23-11-1999	AU 1291699 A	24-05-1999
			AU 1292999 A	24-05-1999
			AU 1293799 A	24-05-1999
			AU 1379699 A	24-05-1999
			DE 69820897 D1	05-02-2004
			DE 69823382 D1	27-05-2004
			EP 1027391 A1	16-08-2000
			EP 1027392 A1	16-08-2000
			EP 1027378 A1	16-08-2000
			EP 1027393 A1	16-08-2000
			JP 2001521951 T	13-11-2001
			JP 2001521976 T	13-11-2001
			JP 2003520279 T	02-07-2003
			JP 2001521977 T	13-11-2001
			WO 9923181 A1	14-05-1999
			WO 9923182 A1	14-05-1999
			WO 9923126 A1	14-05-1999
			WO 9923183 A1	14-05-1999
			US 6057384 A	02-05-2000
			US 6248805 B1	19-06-2001
			US 6417249 B1	09-07-2002
EP 1291397	A	12-03-2003	EP 1291397 A1	12-03-2003
			WO 0194482 A1	13-12-2001
			US 2003097961 A1	29-05-2003



# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/003760

A. KLASSTIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 7 C09D11/00 C09D11/02

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C09D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 5 679 148 A (BUGNON PHILIPPE) 21. Oktober 1997 (1997-10-21) Ansprüche; Beispiele	1-10
X	EP 0 976 798 A (HEWLETT PACKARD CO) 2. Februar 2000 (2000-02-02) Seite 4, Zeile 8, Absätze 30,27; Anspruch 8	1-10
X	US 2002/086916 A1 (KIM SANG WOO ET AL) 4. Juli 2002 (2002-07-04) Absätze '0032!, '0037!; Beispiel 3	1-10
A	US 5 990 202 A (GANAPATHIAPPAN SIVAPACKIA ET AL) 23. November 1999 (1999-11-23) Spalte 10	1-10
	----- -/-	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

6. Juli 2004

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

12/07/2004

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Ellrich, K

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP 2004/003760

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Beitr. Anspruch Nr.
A	<p>EP 1 291 397 A (SEIKO EPSON CORP)</p> <p>12. März 2003 (2003-03-12)</p> <p>Absätze '0013!, '0014!</p> <p>_____</p>	1-10

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichung, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/003760

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5679148	A	21-10-1997	CA 2136911 A1 DE 59409405 D1 EP 0656403 A2 JP 7196883 A	02-06-1995 27-07-2000 07-06-1995 01-08-1995
EP 0976798	A	02-02-2000	US 6150433 A US 6221932 B1 EP 0976798 A1 EP 0976799 A1 JP 2000095987 A JP 2000053902 A	21-11-2000 24-04-2001 02-02-2000 02-02-2000 04-04-2000 22-02-2000
US 2002086916	A1	04-07-2002	CN 1358807 A EP 1205815 A1 JP 2002212480 A KR 2002036767 A	17-07-2002 15-05-2002 31-07-2002 16-05-2002
US 5990202	A	23-11-1999	AU 1291699 A AU 1292999 A AU 1293799 A AU 1379699 A DE 69820897 D1 DE 69823382 D1 EP 1027391 A1 EP 1027392 A1 EP 1027378 A1 EP 1027393 A1 JP 2001521951 T JP 2001521976 T JP 2003520279 T JP 2001521977 T WO 9923181 A1 WO 9923182 A1 WO 9923126 A1 WO 9923183 A1 US 6057384 A US 6248805 B1 US 6417249 B1	24-05-1999 24-05-1999 24-05-1999 24-05-1999 05-02-2004 27-05-2004 16-08-2000 16-08-2000 16-08-2000 16-08-2000 13-11-2001 13-11-2001 02-07-2003 13-11-2001 14-05-1999 14-05-1999 14-05-1999 14-05-1999 02-05-2000 19-06-2001 09-07-2002
EP 1291397	A	12-03-2003	EP 1291397 A1 WO 0194482 A1 US 2003097961 A1	12-03-2003 13-12-2001 29-05-2003